

# CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS AND APPARATUS

Publication number: JP11319564

Publication date: 1999-11-24

Inventor: HONDO MASAKI

Applicant: TOKYO GAS CO LTD

Classification:

- international: **B01J23/656; B01J23/89; B01J23/54; B01J23/89;**  
(IPC1-7): B01J23/89; B01J23/656

- european:

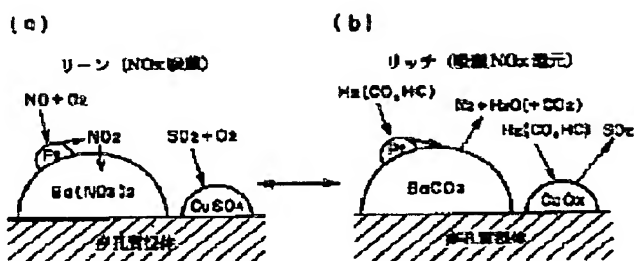
Application number: JP19980150665 19980514

Priority number(s): JP19980150665 19980514

Report a data error here

## Abstract of JP11319564

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent an NO<sub>x</sub> occlusion element from being poisoned with sulfur and to improve resistance to sulfur poisoning in a catalyst wherein NO<sub>x</sub> is oxidized and occluded in an NO<sub>x</sub> occlusion catalyst and it is reduced and discharged with such a reductive ingredient as H<sub>2</sub>, HC and CO on stoichiometric or rich side. **SOLUTION:** A catalyst for clarification of an NO<sub>x</sub>-contg. exhaust gas prepd. by carrying an oxide of at least one NO<sub>x</sub> occlusion element selected from alkali metals, alkaline earth metals and rare earth elements and a catalytic precious metal on a porous carrier or making both ingredients into a composite and carrying them and by carrying at least one of Mn and Cu or making it into a composite and an apparatus for clarification of an NO<sub>x</sub>-contg. exhaust gas using the catalyst are provided.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-319564

(43) 公開日 平成11年(1999)11月24日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

B 0 1 J 23/89  
23/656

識別記号

F I

B 0 1 J 23/89  
23/64

A  
1 0 4 A

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-150665

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月14日

(71) 出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72) 発明者 本道 正樹

東京都豊島区西巣鴨1-28-3-103

(74) 代理人 弁理士 加茂 裕邦

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒及び装置

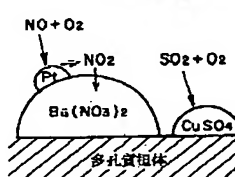
(57) 【要約】

【課題】  $\text{NO}_x$  を  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒に酸化吸蔵し、それをストイキ又はリッチ側で  $\text{H}_2$ 、 $\text{HC}$  や  $\text{CO}$  等の還元性成分により還元放出する触媒において、 $\text{NO}_x$  吸蔵元素の硫黄被毒を防止し、耐硫黄被毒性を向上させる。

【解決手段】 多孔質担体に、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれた少なくとも一種の  $\text{NO}_x$  吸蔵元素の酸化物と触媒貴金属とを担持するか又は両者を複合化して担持し、且つ、 $\text{Mn}$  及び  $\text{Cu}$  の少なくとも一種を担持又は複合化してなることを特徴とする  $\text{NO}_x$  含有排ガス浄化用触媒等、及び、これら触媒を用いた  $\text{NO}_x$  含有排ガスの浄化装置。

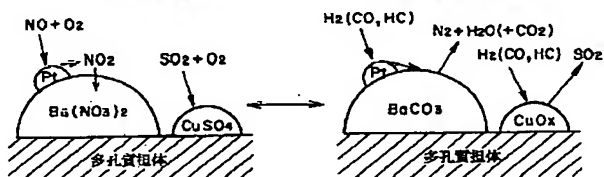
(a)

リーン ( $\text{NO}_x$  吸蔵)



(b)

リッチ (吸蔵  $\text{NO}_x$  還元)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】多孔質担体に、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれた少なくとも一種のNO<sub>x</sub>吸蔵元素の酸化物と触媒貴金属とを担持するか又は両者を複合化して担持し、且つ、Mn及びCuの少なくとも一種を担持又は複合化してなることを特徴とするNO<sub>x</sub>含有排ガス浄化用触媒。

【請求項2】多孔質担体に、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれた少なくとも一種のNO<sub>x</sub>吸蔵元素の酸化物と触媒貴金属とを担持するか又は両者を複合化して担持し、且つ、Mn及びCuの少なくとも一種とNiを担持又は複合化してなることを特徴とするNO<sub>x</sub>含有排ガス浄化用触媒。

【請求項3】上記NO<sub>x</sub>含有排ガス浄化用触媒がモノリス体として構成されてなることを特徴とする請求項1又は2記載のNO<sub>x</sub>含有排ガス浄化用触媒。

【請求項4】上記モノリス体がセラミックス製又は金属製である請求項3記載のNO<sub>x</sub>含有排ガス浄化用触媒。

【請求項5】Mn酸化物又はCu酸化物の少なくとも一種からなる触媒、または多孔質担体にMn酸化物又はCu酸化物の少なくとも一種を担持した触媒を排ガス流路の上流側に配置し、該触媒の下流側に、多孔質担体にアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれた少なくとも一種のNO<sub>x</sub>吸蔵元素の酸化物と触媒貴金属とを担持するか又は両者を複合化して担持した触媒を配置してなることを特徴とするNO<sub>x</sub>含有排ガスの浄化装置。

【請求項6】Mn酸化物又はCu酸化物の少なくとも一種とNi酸化物からなる触媒、または多孔質担体にMn酸化物又はCu酸化物の少なくとも一種とNi酸化物を担持した触媒を排ガス流路の上流側に配置し、該触媒の下流側に、多孔質担体にアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれた少なくとも一種のNO<sub>x</sub>吸蔵元素の酸化物と触媒貴金属とを担持するか又は両者を複合化して担持した触媒を配置してなることを特徴とするNO<sub>x</sub>含有排ガスの浄化装置。

【請求項7】Mn酸化物又はCu酸化物の少なくとも一種からなる触媒、または多孔質担体にMn酸化物又はCu酸化物の少なくとも一種を担持した触媒を排ガス流路の上流側に配置し、該触媒の下流側に、多孔質担体にアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれた少なくとも一種のNO<sub>x</sub>吸蔵元素の酸化物と触媒貴金属とNiを担持するか又は複合化して担持した触媒を配置してなることを特徴とするNO<sub>x</sub>含有排ガスの浄化装置。

【請求項8】①Mn酸化物、Cu酸化物の少なくとも一種からなる触媒、または多孔質担体にMn酸化物又はCu酸化物の少なくとも一種を担持した触媒、②Ni酸化物からなる触媒、または多孔質担体にNi酸化物を担持した触媒のうち、①又は②のどちらか一方を排ガス流路

の上流側に配置し、もう一方をその下流側に配置し、更に該下流側触媒の下流側にアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれた少なくとも一種のNO<sub>x</sub>吸蔵元素の酸化物と触媒貴金属を多孔質担体に担持するか又は複合化して担持した触媒を配置してなることを特徴とするNO<sub>x</sub>含有排ガスの浄化装置。

【請求項9】上記触媒がモノリス体として構成されてなることを特徴とする請求項5、6、7又は8記載のNO<sub>x</sub>含有排ガスの浄化装置。

【請求項10】上記モノリス体がセラミックス製又は金属製である請求項9記載のNO<sub>x</sub>含有排ガスの浄化装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化用装置に関し、特に排ガス中に含まれる硫黄酸化物による被毒を防止してなるNO<sub>x</sub>含有排ガス浄化用触媒及びNO<sub>x</sub>含有排ガス浄化用装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】自動車、航空機、火力発電、各種工場やガスエンジン、ガスタービン等からのNO<sub>x</sub>含有排ガス中には当該NO<sub>x</sub>（窒素酸化物）のほか、炭化水素や水蒸気、更には硫黄酸化物（SO<sub>x</sub>）等が含まれる。これらNO<sub>x</sub>含有排ガスを接触還元法により脱硝して浄化する場合、特に酸素の有無やその量的割合の如何により大きく2つに分類することができる。1つは（1）ストイキ燃焼システム、すなわち燃料ガスに対して、空気比を1未満とした燃焼システムからの排ガスの脱硝であり、もう1つは（2）希薄燃焼システム、すなわち燃料ガスに対する空気比が1以上となるようにした燃焼システムからの排ガスの脱硝である。

【0003】このうち前者（1）は例えばガソリンエンジンからの排ガス処理に見られるように①NO<sub>x</sub>の還元、②HCの酸化、③COの酸化を同時に行う三元触媒（例えばPt、Rh、Pdの組合せからなる）を使用する脱硝である。三元触媒の脱硝性能は非常に優れており、酸素不存在下では99～100%の脱硝率が得られるが、この触媒の脱硝性能は微量の酸素の存在により急速に低下してしまう。このように三元触媒は酸素の存在に非常に敏感であるため、この系統に属する殆ど触媒は空気比1.001以下で燃焼させた排ガスに対してしか使用できない。従ってNO<sub>x</sub>含有排ガスを三元触媒で有効に浄化するためには、その燃焼に際してその空気比を厳密に制御する必要がある。

【0004】ところで、近年、上記（2）すなわち酸素過剰条件で運転を行うリーンバーンエンジンが、その高効率性や低CO<sub>2</sub>発生量という観点から有望視されている。しかし、リーンバーンエンジンの排ガスは酸素過剰であるため、NO<sub>x</sub>の還元を効率よく行うことは困難である。そこで、空燃比の大きいリーン側でNO<sub>x</sub>をアル

カリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素等の酸化物（ $\text{NO}_x$ 吸蔵剤）に吸蔵し、それをストイキ又はリッチ側で $\text{HC}$ や $\text{CO}$ 等の還元性成分により還元放出する触媒が、リーン側における $\text{NO}_x$ 浄化性能に優れた触媒として提案されている（特開平9-201532号）。

【0005】図1は上記触媒の作用を模式的に示した図である。例として多孔質担体に $\text{NO}_x$ 吸蔵剤としてのアルカリ土類金属の酸化物である酸化バリウム（ $\text{BaO}$ ）もしくは炭酸塩である炭酸バリウム（ $\text{BaCO}_3$ ）と触媒貴金属としての $\text{Pt}$ が担持されている。図1(a)は燃料リーン側の条件下での燃焼時の場合で、 $\text{Pt}$ の触媒作用により $\text{NO}$ は酸素と反応して $\text{NO}_2$ となり、酸化バリウムにより $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ として吸蔵される。図1(b)は燃料リッチ側の条件下での燃焼時の場合であり、酸化バリウム（ $\text{NO}_x$ 吸蔵元素＝ $\text{Ba}$ ）により吸蔵された $\text{NO}_x$ は $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{HC}$ 等により還元されて「 $\text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 」となって排出される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記排ガス浄化用触媒においては、 $\text{NO}_x$ 吸蔵元素が排ガス中に含まれる微量の硫黄酸化物により被毒して劣化してしまう。すなわち、硫黄が酸化されて生成する排ガス中の $\text{SO}_2$ は貴金属等により更に酸化されて $\text{SO}_3$ を生じ、これが $\text{NO}_x$ 吸蔵剤と反応して $\text{NO}_x$ 吸蔵元素の硫酸塩を生成する。このため、 $\text{NO}_x$ 吸蔵剤の $\text{NO}_x$ 吸蔵能が低下し、耐久性が低下してしまう。

【0007】本発明の課題は上記のような $\text{NO}_x$ 吸蔵剤における $\text{NO}_x$ 吸蔵元素の硫黄被毒を防止し、耐硫黄被毒性を向上させることにある。すなわち、本発明は

(1)  $\text{Mn}$ 、 $\text{Cu}$ 等の金属又はそれらの酸化物を上記触媒に添加するか、または(2)  $\text{Mn}$ 、 $\text{Cu}$ 等の金属又はそれらの酸化物を上記触媒の前段に配置することにより $\text{NO}_x$ 吸蔵元素の硫黄被毒を防止し、耐硫黄被毒性を向上させ、耐久性を向上させてなる $\text{NO}_x$ 含有排ガス浄化用触媒を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は(1)多孔質担体に、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれた少なくとも一種の $\text{NO}_x$ 吸蔵元素の酸化物と触媒貴金属とを担持するか又は両者を複合化して担持し、且つ、 $\text{Mn}$ 及び $\text{Cu}$ の少なくとも一種を担持又は複合化してなることを特徴とする $\text{NO}_x$ 含有排ガス浄化用触媒を提供する。

【0009】本発明は(2)多孔質担体に、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれた少なくとも一種の $\text{NO}_x$ 吸蔵元素の酸化物と触媒貴金属とを担持するか又は両者を複合化して担持し、且つ、 $\text{Mn}$ 及び $\text{Cu}$ の少なくとも一種と $\text{Ni}$ を担持又は複合化してなることを特徴とする $\text{NO}_x$ 含有排ガス浄化用触媒を提供する。

【0010】本発明は(3)  $\text{Mn}$ 酸化物又は $\text{Cu}$ 酸化物の少なくとも一種からなる触媒、または多孔質担体に $\text{Mn}$ 酸化物又は $\text{Cu}$ 酸化物の少なくとも一種を担持した触媒を排ガス流路の上流側に配置し、該触媒の下流側に、多孔質担体にアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれた少なくとも一種の $\text{NO}_x$ 吸蔵元素の酸化物と触媒貴金属とを担持するか又は両者を複合化して担持した触媒を配置してなることを特徴とする $\text{NO}_x$ 含有排ガスの浄化装置を提供する。

【0011】本発明は(4)  $\text{Mn}$ 酸化物又は $\text{Cu}$ 酸化物の少なくとも一種と $\text{Ni}$ 酸化物からなる触媒、または多孔質担体に $\text{Mn}$ 酸化物又は $\text{Cu}$ 酸化物の少なくとも一種と $\text{Ni}$ 酸化物を担持した触媒を排ガス流路の上流側に配置し、該触媒の下流側に、多孔質担体にアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれた少なくとも一種の $\text{NO}_x$ 吸蔵元素の酸化物と触媒貴金属を担持するか又は両者を複合化して担持した触媒を配置してなることを特徴とする $\text{NO}_x$ 含有排ガスの浄化装置を提供する。

【0012】本発明は(5)  $\text{Mn}$ 酸化物又は $\text{Cu}$ 酸化物の少なくとも一種からなる触媒、または多孔質担体に $\text{Mn}$ 酸化物又は $\text{Cu}$ 酸化物の少なくとも一種を担持した触媒を排ガス流路の上流側に配置し、該触媒の下流側に、多孔質担体にアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれた少なくとも一種の $\text{NO}_x$ 吸蔵元素の酸化物と触媒貴金属と $\text{Ni}$ を担持するか又は複合化して担持した触媒を配置してなることを特徴とする $\text{NO}_x$ 含有排ガスの浄化装置を提供する。

【0013】本発明は(6) ① $\text{Mn}$ 酸化物、 $\text{Cu}$ 酸化物の少なくとも一種からなる触媒、または多孔質担体に $\text{Mn}$ 酸化物又は $\text{Cu}$ 酸化物の少なくとも一種を担持した触媒、② $\text{Ni}$ 酸化物からなる触媒、または多孔質担体に $\text{Ni}$ 酸化物を担持した触媒のうち、①又は②のどちらか一方を排ガス流路の上流側に配置し、もう一方をその下流側に配置し、更に該下流側触媒の下流側にアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれた少なくとも一種の $\text{NO}_x$ 吸蔵元素の酸化物と触媒貴金属を多孔質担体に担持するか又は複合化して担持した触媒を配置してなることを特徴とする $\text{NO}_x$ 含有排ガスの浄化装置を提供する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明で使用し得る多孔質担体としては、 $\text{NO}_x$ 吸蔵元素、貴金属触媒成分、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Cu}$ 、また $\text{Ni}$ を担持でき、これら成分の作用を損なわないものであれば限定はなく、例えばアルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカ、アルミナ-チタニア、シリカ-アルミナ、シリカ-チタニア、コーゼライト、多孔質金属等を挙げることができる。多孔質担体の形状は特に限定はなく、粉末状、粒子状、板状、モノリス体等として構成することができる。

【0015】本発明においては、多孔質担体に対してアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれた少なくとも一種の $\text{NO}_x$ 吸蔵元素の酸化物と貴金属触媒を担持するか又は複合化して担持し、且つ、 $\text{Mn}$ 及び $\text{Cu}$ の1種又は2種、または $\text{Mn}$ 及び $\text{Cu}$ の1種又は2種と $\text{Ni}$ を担持又は複合化する。 $\text{NO}_x$ 吸蔵元素のうち、アルカリ金属としては $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Fr}$ が挙げられる。アルカリ土類金属としては $\text{Be}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ が挙げられ、希土類元素としては $\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 等が挙げられる。これら元素は酸化物として担持され又は複合化される。

【0016】触媒貴金属としては $\text{Pt}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Ir}$ 等が挙げられる。本発明における $\text{Mn}$ 及び $\text{Cu}$ の1種又は2種、または $\text{Mn}$ 及び $\text{Cu}$ の1種又は2種と $\text{Ni}$ は、金属又は酸化物として、多孔質担体に $\text{NO}_x$ 吸蔵元素の酸化物と貴金属触媒を担持するか又は複合化した後、またはそれらの担持又は複合化と同時に担持され又は複合化される。これらの担持又は複合化は、例えば溶媒中既成の多孔質担体又は担体となる原料に対して触媒成分を含む原料を混合し（溶媒、原料が有機化合物の場合には、必要に応じて加水分解をさせた後）、乾燥、焼成することにより行うことができる。

【0017】図2は本発明の触媒の作用を模式的に示した図である。例として多孔質担体に $\text{NO}_x$ 吸蔵剤としてのアルカリ土類金属の酸化物である酸化バリウム（ $\text{BaO}$ ）と触媒貴金属としての $\text{Pt}$ と本発明に係る銅又は酸化銅（ $\text{CuO}_x$ ）が担持されている。図2（a）は燃料リーンの条件下での燃焼排ガスの場合であり、 $\text{Pt}$ の触媒作用により $\text{NO}$ は酸素と反応して $\text{NO}_2$ となり、酸化バリウムにより $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ として吸蔵される。同時に $\text{SO}_2$ は $\text{O}_2$ により酸化されて $\text{Cu}$ に $\text{CuSO}_4$ として吸蔵される。

【0018】図2（b）は燃料リッチ（含：ストイキ）の条件下での燃焼排ガスの場合であり、酸化バリウムにより吸蔵された $\text{NO}_x$ は $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{HC}$ 等により還元されて「 $\text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 」となって排出される。同時に $\text{CuSO}_4$ は $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{HC}$ と反応し分解されて $\text{SO}_2$ を放出し、銅又は酸化銅（ $\text{CuO}_x$ ）へ再生される。

【0019】このように本触媒は燃料リーンの条件下での燃焼排ガスの浄化用として用い、燃料リッチの条件下での燃焼排ガスを、酸化バリウムにより吸蔵された $\text{NO}_x$ の放出及び酸化バリウムへの再生用、且つ、 $\text{CuSO}_4$ の銅又は酸化銅（ $\text{CuO}_x$ ）への再生用に使用することができる。それらの再生は $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{HC}$ 等を含む適宜な還元雰囲気下で処理することで行うようにしてもよい。

【0020】本発明の触媒の使用形態としては、粉末状、粒状（含：球状）、ペレット（円筒型、環状型）状、タブレット（錠剤）状、或いは板状、ハニカム状

（モノリス体）等適宜の形状として使用される。なお、これらに被処理排ガスを通す必要があるため、その形態が粉末状の場合には、これを層状に充填した触媒層からの逸散しないようにするため、所定粒度以上に整粒又は造粒して使用するのが好ましい。粉末状、粒状（含：球状）等の触媒の反応管への配置は多孔板や網目体間に充填することにより行うことができる。

【0021】上記板状やモノリス体の場合は、（1）粉末状や粒状の本発明の触媒を珪酸塩（水ガラス等）やリン酸塩等のバインダーを用いて板状やモノリス体に成形するか、（2）予め形成した板状担体やモノリス体担体に本発明の触媒を担持させることにより構成することができる。モノリス体の形状としては、モノリス体として従来知られた形状のものであれば何れも使用できる。

【0022】また、上記態様のうち（2）予め形成した板状体やモノリス体に本発明の触媒を担持させる場合、その板状体やモノリス体の材質としては特に制限はないが、好ましくはセラミック又は金属が使用される。このうちセラミックとしては好ましくはコーゼライトが用いられ、金属としては好ましくはステンレス鋼や $\text{Fe-Al-Cr}$ 系合金などが用いられる。

【0023】板状体やモノリス体に対する本触媒の担持法としては、例えば多孔質担体に担持された粉末状や粒状触媒を水及びアルミナゾル等のバインダーと混合し、この水性懸濁液でウォッシュコートした後、エアーガンその他の適宜の手段により過剰付着物スラリーを除去し、乾燥させ、次いで焼成することにより板状担体やモノリス担体担持の触媒とする。なお、必要に応じてその焼成後エアーガン等により過剰付着物を除去する。

【0024】ステンレス鋼にはエッチングで孔をあけた多孔質体やステンレス鋼粉を成形し焼結した多孔質体もあるが、これら多孔質のステンレス鋼製板状体やモノリス体を本発明における多孔質担体とすることもできる。これらの多孔質体自体を担体とし、これに例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれた少なくとも一種の $\text{NO}_x$ 吸蔵元素の酸化物と触媒貴金属とを担持するか又は両者を複合化して担持し、且つ、 $\text{Mn}$ 及び $\text{Cu}$ の少なくとも一種、または $\text{Mn}$ 及び $\text{Cu}$ の少なくとも一種と $\text{Ni}$ を担持又は複合化する。

【0025】図3は本発明触媒の配置態様例を模式的に示したものである。図3（a）は触媒を配置した反応管を1個用いる態様、図3（b）は触媒を配置した反応管を2個用いる態様、図3（c）は触媒を配置した反応管を3個用いる態様である。反応管は管状とは限らず容器状等適宜の構造とすることができる。符号A、B及びCは反応管、1は排ガス導入管、2は反応管相互を連通して結ぶ連結管、3は排ガス導出管である。図3（b）～（c）における反応管Aは前段の反応管、図3（b）における反応管Bは後段の反応管、図3（c）における反応管Bは中段の反応管、反応管Cは後段の反応管であ

る。

【0026】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明をさらに詳しく説明するが、本発明がこれら実施例に限定されないことは勿論である。

【0027】《実施例1》Pt/K-Mn/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

イソプロパノール100mlに、アルミニウムトリイソプロポキシド21.54gと、チタニウムテトライソプロポキシド2.50gと、酢酸カリウム1.73gと、白金アセチルアセトナート0.35gと、マンガンアセチルアセトナート1.11gを加え、温度70℃で2時間攪拌しながら還流した。次いで蒸留水35mlを徐々に滴下して加水分解し、70℃で3時間攪拌しながら熟成した。その後70℃で減圧乾燥し、空气中110℃で5時間乾燥した後、600℃で5時間焼成して触媒を得た。PtとKとTiとMnとAlとはモル比で0.1/2/1/0.5/12の割合で含まれ、これらはPt金属を含む複合酸化物を構成し、そのうちTiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多孔質担体に相当している。

【0028】この触媒粉末を打錠成形後粉碎して粒径

0.5～1.0mmの範囲に整粒し、その0.25gを反応管に充填した。使用装置として図3(a)のような態様の装置を用いた。この点実施例2、7～8、比較例1～2についても同じである。表1に示すリーンモデルガスとリッチモデルガスを全流量600ml/min、温度450℃でそれぞれ2分間ずつ交互に流し、平均のNOx転化率を測定して初期活性とした。これら被処理ガスの空間速度は約10000h<sup>-1</sup>である。

【0029】一方、表1に示す各モデルガスにSO<sub>2</sub>を75ppm添加して各エージングガス(被処理ガス)とし、リーンエージングガスを4分間とリッチエージングガスを1分間とを全流量600ml/min、450℃で交互に流すのを450℃で1時間行う耐久試験を行った。実機からの排ガス中のSO<sub>2</sub>は約0.2ppm程度以下であるが、本試験でSO<sub>2</sub>量を75ppmとしたのはSO<sub>2</sub>に関する耐久性をみる上で過酷な条件としたものである。その後、上記初期活性の測定法と同様にして平均NOx転化率を測定し耐久後活性とした。

【0030】

【表 1】

モデルガス	NO(ppm)	CO(ppm)	CH <sub>4</sub> (ppm)	O <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O(%)
リーン	225	450	1080	4.5	9	10
リッチ	225	2490	1080	0	9	10

【0031】《実施例2》Pt/K-Mn-Ni/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.25g)

イソプロパノール100mlに、アルミニウムトリイソプロポキシド21.54gと、チタニウムテトライソプロポキシド2.50gと、酢酸カリウム1.73gと、白金アセチルアセトナート0.35gと、マンガンアセチルアセトナート1.11gと、ニッケルアセチルアセトナート1.29gを加え、70℃で2時間攪拌しながら還流した。以下実施例1と同様にして触媒を調製した。PtとKとTiとMnとNiとAlとはモル比で0.1/2/1/0.5/0.5/12の割合で含まれ、これらは複合酸化物を構成している。以下実施例1と同様にして初期活性および耐久後活性を測定した。

【0032】《実施例3》前段:Mn/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、後段:Pt/K/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

イソプロパノール100mlに、アルミニウムトリイソプロポキシド20.40gと、チタニウムテトライソプロポキシド2.37gと、マンガンアセチルアセトナート1.40gを加え、70℃で2時間攪拌しながら還流した。以下実施例1と同様にしてMnプレ触媒を調製した。TiとAlとはモル比で1/12の割合で含まれ、Mnは全体の5重量%含まれており、これらは複合酸化

物を構成している。

【0033】イソプロパノール100mlに、アルミニウムトリイソプロポキシド21.54gと、酢酸カリウム1.73gと、白金アセチルアセトナート0.35gを加え、70℃で2時間攪拌しながら還流した。以下実施例1と同様にしてNOx吸蔵触媒を調製した。PtとKとTiとAlとはモル比で0.1/2/1/12の割合で含まれている。このプレ触媒粉末およびNOx吸蔵触媒粉末を実施例1と同様にして整粒触媒とし、プレ触媒0.10gを反応管のガス流路上流側に充填し、NOx吸蔵触媒0.25gをガス流路下流側に充填し、以下実施例1と同様にして初期活性および耐久後活性を測定した。使用装置として図3(b)のような装置を用いた。この点実施例4～5、9～12についても同じである。

【0034】《実施例4》前段:Mn-Ni/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.10g)、後段:Pt/K/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.25g)

イソプロパノール100mlに、アルミニウムトリイソプロポキシド20.40gと、チタニウムテトライソプロポキシド2.37gと、マンガンアセチルアセトナート1.48gと、ニッケルアセチルアセトナート1.6

0 gを加え、70℃で2時間攪拌しながら還流した。以下実施例1と同様にしてMnプレ触媒を調製した。TiとAlとはモル比で1/12の割合で含まれ、MnおよびNiはそれぞれ全体の5重量%含まれている。NOx吸蔵触媒は実施例3と同様にして製造したものをを用いた。以下、実施例3と同様にして初期活性および耐久後活性を測定した。

【0035】《実施例5》前段：Mn/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.10 g)、後段：Pt/K-Ni/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.25 g)

Mnプレ触媒は実施例3と同様にして製造したものをを用いた。イソプロパノール100mlに、アルミニウムトリイソプロポキシド21.54 gと、チタニウムテトライソプロポキシド2.50 gと、酢酸カリウム1.73 gと、白金アセチルアセトナート0.35 gと、ニッケルアセチルアセトナート1.29 gを加え、70℃で2時間攪拌しながら還流した。以下実施例1と同様にして触媒を調製した。PtとKとTiとNiとAlとはモル比で0.1/2/1/0.5/12の割合で含まれている。以下、実施例3と同様にして初期活性および耐久後活性を測定した。

【0036】《実施例6》前段：Mn/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、中段：Ni/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、後段：Pt/K/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Mnプレ触媒は実施例3と同様にして製造したものをを用いた。イソプロパノール100mlに、アルミニウムトリイソプロポキシド20.40 gと、チタニウムテトライソプロポキシド2.37 gと、ニッケルアセチルアセトナート1.51 gを加え、70℃で2時間攪拌しながら還流した。以下実施例1と同様にしてNiプレ触媒を調製した。TiとAlとはモル比で1/12の割合で含まれ、Niは全体の5重量%含まれている。

【0037】NOx吸蔵触媒は実施例3と同様にして製造したものをを用いた。Mnプレ触媒粉末およびNOx吸蔵触媒粉末を実施例1と同様にしてペレット触媒とし、Mnプレ触媒0.05 gを反応管のガス流路上流側に充填し、その下流にNiプレ触媒0.05 gを充填し、さらにその下流側にNOx吸蔵触媒0.25 gを充填した。以下実施例1と同様にして初期活性および耐久後活性を測定した。使用装置として図3(c)のような装置を用いた。この点実施例13についても同じである。

【0038】《実施例7》Pt/K-Cu/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

マンガンアセチルアセトナートの代わりに銅アセチルアセトナート0.23 gを用いた以外は実施例1と同様にして触媒を得た。PtとKとTiとCuとAlとはモル比で0.1/2/1/0.1/12の割合で含まれている。以下、実施例1と同様にして初期活性および耐久後活性を測定した。触媒充填量は0.25 gである。

【0039】《実施例8》Pt/K-Cu-Ni/Ti

O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

マンガンアセチルアセトナートの代わりに銅アセチルアセトナート0.23 gを用いた以外は実施例2と同様にして触媒を得た。PtとKとTiとCuとNiとAlとはモル比で0.1/2/1/0.1/0.5/12の割合で含まれている。以下、実施例1と同様にして初期活性および耐久後活性を測定した。触媒充填量は0.25 gである。

【0040】《実施例9》前段：Cu/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.10 g)、後段：Pt/K/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.25 g)

マンガンアセチルアセトナートの代わりに銅アセチルアセトナート1.25 gを用いた以外は実施例3と同様にして触媒を得た。TiとAlとはモル比で1/12の割合で含まれ、Cuは全体の5重量%含まれている。以下、実施例3と同様にして初期活性および耐久後活性を測定した。

【0041】《実施例10》前段：Cu/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、後段：Pt/K/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

実施例9と同様のCuプレ触媒およびNOx吸蔵触媒を用いた。Cuプレ触媒の充填量を0.02 gとした以外は実施例3と同様にして初期活性および耐久後活性を測定した。

【0042】《実施例11》前段：Cu-Ni/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.10 g)、後段：Pt/K/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.25 g)

マンガンアセチルアセトナートの代わりに銅アセチルアセトナート1.32 gを用いた以外は実施例3と同様にしてCu-Niプレ触媒を得た。TiとAlとはモル比で1/12の割合で含まれ、CuおよびNiはそれぞれ全体の5重量%含まれている。NOx吸蔵触媒は実施例1と同様にして製造したものをを用いた。以下、実施例3と同様にして初期活性および耐久後活性を測定した。

【0043】《実施例12》前段：Cu/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.10 g)、後段：Pt/K-Ni/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.25 g)

実施例9と同様のCuプレ触媒と、実施例5と同様のNOx吸蔵触媒を用いた。以下、実施例3と同様にして初期活性および耐久後活性を測定した。

【0044】《実施例13》前段：Cu/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.05 g)、中段：Ni/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.05 g)、後段：Pt/K/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.25 g)

実施例9と同様にして製造したCuプレ触媒と、実施例6と同様にして製造したNiプレ触媒およびNOx吸蔵触媒を用いた。以下、実施例6と同様にして初期活性および耐久後活性を測定した。

【0045】《比較例1》Pt/K/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

実施例3のNOx吸蔵触媒と同様のものをを用いた。以

下、実施例1と同様にして初期活性および耐久後活性を測定した。触媒充填量は0.25gである。

【0046】《比較例2》Pt/Ba/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

実施例3のNO<sub>x</sub>吸蔵触媒において、酢酸カリウムの代わりに酢酸バリウム4.50gを用いた以外は、実施例3のNO<sub>x</sub>吸蔵触媒と同様にして調製した。PtとBaとTiとAlとはモル比で0.1/2/1/12の割合で含まれている。以下、実施例1と同様にして初期活性および耐久後活性を測定した。触媒充填量は0.25gである。

【0047】表1は以上の実施例および比較例における結果である。表1のとおり、各実施例の触媒によれば初

期活性および耐久後活性共に改善されている。なお単一の触媒を用いた実施例1～2、7～8、比較例1～2の触媒構成の欄を前段として示しているが、これは図3(a)に示すような装置における反応管Aの箇所に配置したものである。また触媒を相前後して2個用いた実施例3～5、9～12では図3(b)に示すような装置における反応管A、Bの箇所に配置し、触媒を相前後して3個用いた実施例6、13では図3(c)に示すような装置における反応管A、B、Cの箇所に配置したものである。

【0048】

【表 2】

実施例	触 媒 構 成			NO <sub>x</sub> 浄化率(%)	
	前 段	中 段	後 段	初期活性	耐久後活性
1	Pt/K-Mn/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	92.1	76.8
2	Pt/K-Mn-Ni/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	92.8	79.8
3	Mn/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	Pt/K/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89.3	75.6
4	Mn-Ni/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	Pt/K/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89.3	78.5
5	Mn/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	Pt/K-Ni/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90.0	79.0
6	Mn/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt/K/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	91.2	75.2
7	Pt/K-Cu/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	95.3	78.6
8	Pt/K-Cu-Ni/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	91.1	76.7
9	Cu/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.10g)	—	Pt/K/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85.2	72.5
10	Cu/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.02g)	—	Pt/K/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89.2	71.2
11	Cu-Ni/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	Pt/K/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88.5	79.0
12	Cu/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	Pt/K-Ni/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89.0	80.2
13	Cu/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt/K/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90.8	76.9
比較例					
1	Pt/K/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	90.7	67.6
2	Pt/Ba/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	72.2	54.6

【0049】例えば、Mnを複合化した実施例1の触媒においては初期活性92.1%、耐久後活性76.8%である。これに対してMnを複合化しない比較例1では、初期活性90.7%、耐久後活性67.6%である。このようにMnを複合化した本発明による改善効果は明らかである。Mnに加えてNiを複合化した実施例2では更に改善されている。Mnに代えてCuを用いた実施例7～8でも同様な改善がなされている。

【0050】実施例3の初期活性は89.3%、耐久後活性は75.6%であり、共に改善されている。実施例4はプレ触媒（プレ＝NO<sub>x</sub>吸蔵触媒に対して前段）としてMn-Ni/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた例であるが、実施例3のMnプレ触媒に対するNiの添加により更に耐久後活性の改善がなされている。Mnに代えてCuを用いた実施例9～11でも同様な改善がなされてい

る。このうち実施例9と実施例10とはCuプレ触媒の使用量を変えた場合であるが（実施例9＝0.10g、実施例10＝0.02g）、同様の改善効果が得られている。

【0051】実施例5は実施例3のNO<sub>x</sub>吸蔵触媒にNiを添加したPt/K-Ni/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた例であるが、初期活性および耐久後活性共に実施例4より更に改善されている。Mnに代えてCuを用いた実施例12でも実施例5と同様な改善がなされている。

【0052】実施例6は前段にMnプレ触媒、中段にNiプレ触媒、後段にNO<sub>x</sub>吸蔵触媒を用いた例であるが、初期活性91.2%、耐久後活性75.2%であり、共に改善されている。Mnプレ触媒に代えてCuプレ触媒を用いた実施例13においても同様な結果が得られており、このようにMnプレ触媒又はCuプレ触媒と

Ni プレ触媒とを別個に配置しても良好な結果が得られる。

【0053】

【発明の効果】本発明によれば、空燃比の大きいリーン側でNO<sub>x</sub>をアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素等（NO<sub>x</sub>吸蔵元素）の酸化物からなるNO<sub>x</sub>吸蔵触媒に酸化吸蔵し、それをストイキ又はリッチ側でH<sub>2</sub>、HCやCO等の還元性成分により還元放出する触媒において、（1）Mn、Cu、Ni等の金属又はそれらの酸化物を上記触媒に添加するか、または（2）Mn、Cu、Ni等の金属又はそれらの酸化物を上記触媒の前段に配置することにより、NO<sub>x</sub>吸蔵元素の硫黄被毒を防止して耐硫黄被毒性を向上させ、触媒としての耐久性を有効に向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】NO<sub>x</sub>吸蔵剤を使用する触媒の作用を模式的に示した図。

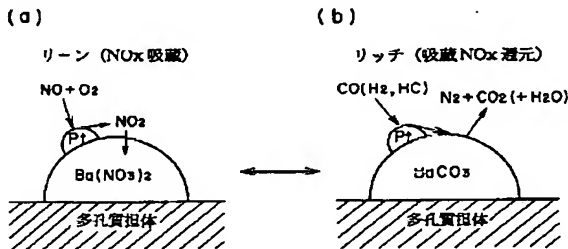
【図2】NO<sub>x</sub>吸蔵剤を使用する触媒に対して本発明を適用した場合の作用を模式的に示した図。

【図3】本発明における触媒の配置態様例を示す図。

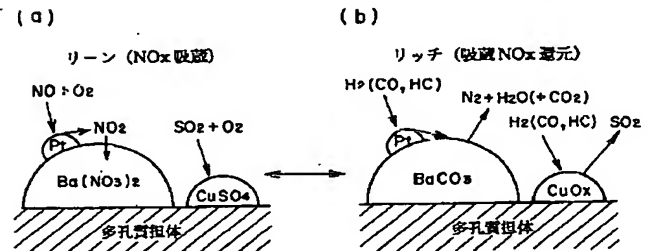
【符号の説明】

- A 反応管（前段反応管）
- B 反応管（後段反応管、中段反応管）
- C 後段反応管
- 1 排ガス導入管
- 2 反応管相互を連通して結ぶ連結管
- 3 排ガス導出管

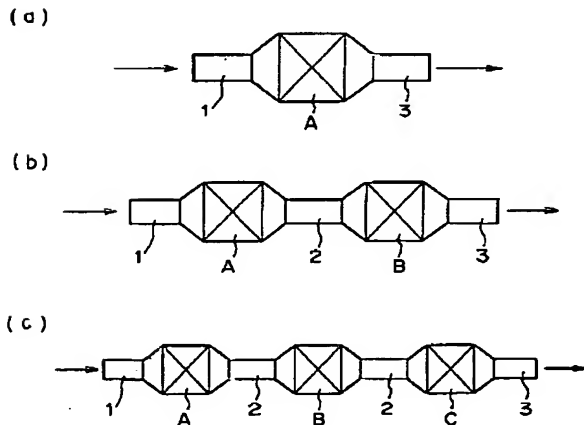
【図1】



【図2】



【図3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**